

Представление процесса окислительной регенерации закоксированных катализаторов в неподвижном слое на основе теории графов

М.Р. Давлетова¹, Г.И. Исламова¹, О.В. Дубинец²

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, просп. Октября, 141, Уфа, Россия, 450075

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Космонавтов 1, Уфа, Россия, 450062

Аннотация. Представление процессов с помощью графов позволяет повысить их наглядность по сравнению с технологической схемой. Это дает возможность облегчить проектирование заводов химической промышленности, особенно в том случае, когда идут от принципиального графа к более сложным графам одного и того же производства. Изложенное представление процессов химической технологии на основе теории графов носит чисто качественный характер. В статье показаны технологическая схема и полученный граф процесса окислительной регенерации. Количественные закономерности, получаемые из этой теории, могут лечь в основу оптимизации процесса окислительной регенерации.

1. Введение

Производства химической промышленности состоит из совокупностей разных процессов и аппаратов. Прежде чем строить химический завод, необходимо разработать технологический проект производства, т. е. технологию отдельных процессов с учетом их взаимосвязи. «Любая комплексная технология не является механической суммой отдельных процессов. Оптимальные режимы проведения отдельных процессов сами по себе не обеспечивают наилучшей работы всего завода» [1]. Каждый процесс должны быть гармоничным не только с технической точки зрения, но и должен удовлетворять экономическим требованиям [2]. Задача достижения минимальной себестоимости является весьма сложной. Решение вопроса снижения затрат на изготовление продукции достигают методами анализа структуры процессов, анализа характера производственных затрат и т. д. [3—8]. Необходимым условием успешного решения этих задач является изучение химико-технологических процессов в целом.

Исследование сложных химических производств получило название учения о процессах (учение о структуре потоков). Слово процесс здесь понимают в самом широком смысле, так как оно может распространяться от единичного аппарата до масштаба целого завода [9]. Объектом изучения являются производства современной химической промышленности, которые анализируют на основе технологических схем или с помощью графов, которые более наглядные.

Такое исследование было начато с сопоставления технологических схем, однако было выявлено, что они не могут использоваться для сравнения. В рамках учения о процессах их можно сравнивать путем замены технологических схем графами с последующим анализом на основе теории графов. При этом оказалось, что любые, даже самые сложные, химические производства можно представить состоящими из объектов, каждый из которых может быть отнесен к одному из четырех классов.

1. Реакторы – аппараты, в которых происходят химические превращения.
2. Аллакторы – аппараты, в которых происходят только физические процессы.
3. Резервуары – конструкция для хранения промежуточных продуктов.
4. Проводы – устройства для организации движения потоков.

Объекты 1, 2 и 3, в дальнейшем будем называть операционными единицами.

Такая классификация дает возможность изображать химические производства и одновременно позволяет количественно изучать их с помощью теории графов, в то время как технологические схемы дают только качественную информацию. Количественный анализ химических производств, с помощью теории графов становится достижимым в силу того, что изображенное графами множество процессов моделируется матрицами [9,10]. Поскольку способ анализа является графическим, появилось слово «граф», впервые предложенное Кёнигом [12, 13].

2. Описание процесса

Теория графов представляет собой математический аппарат анализа схем, на которых объекты изображены точками в двумерном пространстве, а связь между объектами — линиями [10].

Точки множества в теории графов называют вершинами графа, а соединяющие их линии — ребрами. В графах производств химической технологии вершинами являются операционные единицы, а ребрами — проводы.

Характерным свойством графов, изображающих процессы химической технологии, является то, что они представляют собой ориентированные графы, то есть для них можно указать направление всех ребер. Это связано с тем, что движение потоков по проводам в процессах химической технологии обычно происходит только в одном направлении. При изображении процесса графами вершины качественно не различаются, то есть они могут обозначать любой объект. В процессах химической технологии вершины (операционные единицы) могут быть трех видов, и они взаимно незаменимы.

Изначально обозначали все вершины графов одинаковыми точками, а проводы, по которым происходит передача материала или энергии, — стрелками, направленными в сторону движения [12].

Потом оказалось, что графы химической технологии становятся более наглядными, если их вершины будут нести информацию о назначении той или иной операционной единицы. Так же для изображения процессов используют два крайних типа графов: принципиальные и технологические графы. Принципиальные графы дают только схему модели химического процесса переработки сырья в конечный продукт. На них изображают лишь наиболее важные реакторы, и в случае необходимости — некоторые аллакторы. На технологических графах изображают все реакторы, аллакторы, резервуары, все оборудование для передачи и все пути движения материалов.

Символы схем

Операционные единицы, соответствующие вершинам графа, обозначают символами, указанными ниже.

Реактор: черный кружок (●)

Аллактор: светлый кружок (○)

Резервуар: квадрат (□)

Емкости для хранения сырья и готовых продуктов на графах вообще не изображают, так как они не характеризуют процесс.

Устройства для передачи материалов (которые соответствуют ребрам на графе) изображают в зависимости от агрегатного состояния перемещаемого вещества.

Обозначение ребер графов процессов химической технологии

Твердое вещество: -----→

Жидкость: →→

Газообразное вещество:→.....

Суспензия: ----→--

Стрелки показывают направление движения.

Графы химической технологии, можно отнести к четырем типам.

1. Прямоточный открытый граф, т. е. такой граф, в котором массовые потоки направлены в одну и ту же сторону.

2. Противоточный открытый граф, т. е. такой граф, в котором основные массовые потоки направлены в противоположные стороны.

3. Прямоточный граф замкнутого цикла изображает процесс, в котором имеет место циркуляция одного из веществ. Ряд подграфов может быть открытым или закрытым.

4. Противоточный граф замкнутого цикла изображает процесс, в котором имеет место противоточная циркуляция двух веществ.

Из анализа свойств, процессов химической технологии можно математически показать, что возможно существование только этих четырех типов графов [12].

Отличие графов химических технологии от других графов заключается в том, что определены условия движения массовых потоков в процессах.

Каждый процесс в химической технологии характеризуется тремя факторами.

1. Направленное движение входящих и выходящих массовых потоков, благодаря чему, как уже отмечали выше, каждый граф химической технологии является ориентированным.

2. Сумма масс на входе ($\sum_{i=1}^n a_i$) равняется сумме масс на выходе ($\sum a_j$), поскольку невозможно накопление вещества внутри схемы процесса \sum_i^n

3. Число поступающих (n) и выходящих (m) потоков может быть связано зависимостью трех типов $n < m$, $n = m$, $n > m$.

Графы процессов химической технологии могут быть разной сложности. Самую простую модель, которая изображает только химическую схему технологического процесса без вспомогательного оборудования, называют принципиальным графом. Технологический граф получают при изображении комплексного химического производства (химического завода). Между этими двумя случаями лежит ряд переходных графов, вид которых меняется в зависимости от числа рассмотренных операций.

Сложные технологические графы можно сделать нагляднее, если разбить их на подграфы. К этому целесообразно прибегать при изображении комплексных технологических процессов и особенно в случае комплексных процессов комбинированных производств. В результате получают комплексные графы и комбинат-графы [9].

Процесс дезактивации происходит в любом нефтехимическом производстве, сопровождается отложением кокса на поверхности катализаторов, то есть снижает их активность. Данную проблему можно решить при проведении окислительной регенерации.

Окислительная регенерация закоксованных катализаторов представляет собой совокупность химических реакций, протекающих при взаимодействии кислорода с коксом, в результате которых кокс удаляется в виде газообразных продуктов окисления: оксидов углерода, паров воды, а в некоторых случаях и оксидов серы [13].

Рассмотрим химико-технологический граф процесса окислительной регенерации катализаторов.

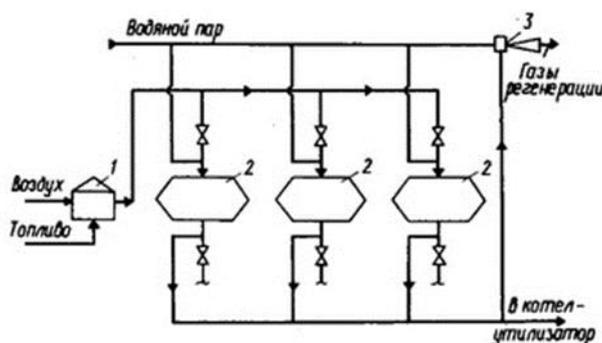


Рисунок 1. Схема окислительной регенерации катализатора одностадийного дегидрирования бутана. 1 – печь, 2 – реакторы, 3 – эжектор.

Катализатор вакуумного дегидрирования бутана регенерирует в контактном аппарате, реактивный блок комплектуется из восьми аппаратов, которые обеспечивают непрерывность процесса. После завершения цикла дегидрирования аппарат продувают и подают в него воздух. При температуре 600-650 Σ проводят выжиг кокса. Цикл регенерации проходит в течении 8 минут, газы удаляются 3-эжектором, катализатор восстанавливается при подачи углеводородного газа из реактора.

Дегидрирование бутенов в бутадиев проходит в системе из двух реакторов со стационарным слоем катализаторов. Один аппарат работает в режиме регенерации катализатора, а второй в режиме дегидрирования. Регенерация осуществляется паровоздушной смесью при температуре 620-650 Σ , концентрация кислорода в пределах 1-2%, длительность двух циклов составляет 30 минут. Сначала происходит дегидрирование, затем регенерация. Переход операции с фазы дегидрирования в фазу регенерацию заключается в замене бутена в парагазовой смеси определенным количеством воздуха [14].

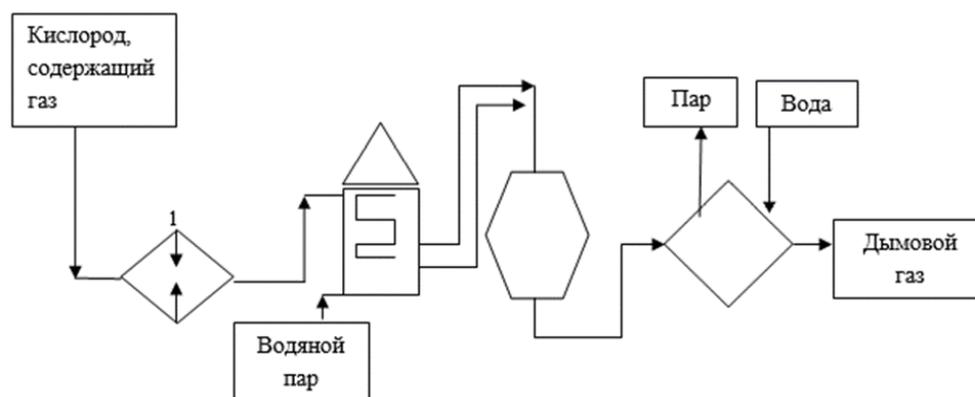


Рисунок 2. Схема регенераций катализатора дегидрирования бутенов: 1-теплообменник; 2-печь; 3-реактор; 4-котел-утилизатор.

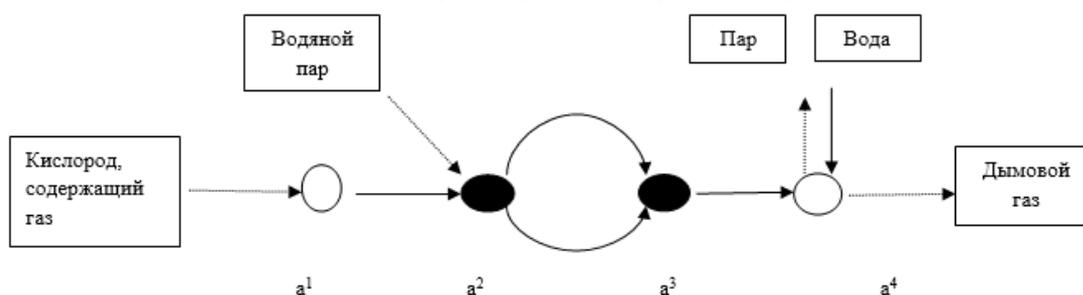


Рисунок 3. Граф регенераций катализатора дегидрирования бутенов: а¹ - теплообменник; а² - печь; а³ - реактор; а⁴ – котел - утилизатор.

Из сравнения рисунков 2 и 3 следует, что графы воспринимаются гораздо легче, чем обычные технические схемы. Это обусловлено тем, что множество операционных единиц изображают с помощью одной вершины графа (в данном случае с помощью а).

3. Выводы

Представление процесса с помощью граф позволило повысить наглядность по сравнению с технической схемой. Изложенное представление процесса химической технологии на основе теории граф носит чисто качественный характер. Но подобное представление позволяет

определить порядок расчетов аппаратуры для составления математической модели, что в дальнейшем позволит произвести оптимизацию процесса окислительной регенерации катализатора дегидрирования бутана с получением продукта с более низкой себестоимостью.

4. Литература

- [1] Korech, M. *Altalanos kemiai technologia I-II resz Tankonyvkiado.* – Budapest, 1964. – Vol. 23.0.
- [2] Korech, M. *A kemiai technologia mint todomany // Eloadas a IUPAC Kongresszuson, Munchen,* 1959.
- [3] Churchman, C.W. *Introduction to operations.* – N.J.: Wiley, 1957.
- [4] Kaufmann, Az. *Optimalis programozas.* – Muszaki, 1964.
- [5] Chilton, C.H. *Cost Engineering in the process Industries.* – Mc.Graw-Hill, 1960.
- [6] Aries, R.S. *Chemical engineering cost estimation / R.S. Aries, R.D. Newton.* – Mc.Graw-Hill, 1955.
- [7] Benedek, P. *A vegyeszmernoki todomany alapjai / P. Benedek, A.Laszlo.* – Muszaki, 1964.
- [8] Kolbel, S. *Projektierung und Vorkalkulation in der Chemischen Industrie.* – Berlin, Springer, 1960.
- [9] Flamant, C. *Applications of Graph Theory to Group Structure.* – N.J., Prentice-Hall. Inc.
- [10] Berge, C. *Theorie des graphes et ses applicftion.* – Paris, Dunod, 1958.
- [11] Konig, D. *Theorie der endlichen un Unendlichen Gruphen.* – Leipzig, 1936.
- [12] Губайдуллин, И.М. *Математическое моделирование динамических режимов окислительной регенерации катализаторов в аппаратах с неподвижным слоем // Автореферат.* – Уфа, 1996.
- [13] Масагутов, Р.М. *Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / Р.М. Масагутов, Б.Ф. Морозов, Б.И. Кутепов.* – Москва, 1987.

Благодарности

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-07-00341.

Representation of the process of oxidative regeneration of coked catalysts in a fixed layer on the basis of graph theory

M.R. Davletova¹, G.I. Islamova¹, O.V. Dubinets²

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Octyabrya pr. 141, Ufa, Russia, 450075

²Ufa State Oil Technical University, Kosmonavtov str. 1, Ufa, Russia, 450062

Abstract. Representation of processes by means of graphs allows to increase their visibility in comparison with the technological scheme. This makes it possible to facilitate the design of chemical plants, especially in the case when going from the principal graph to more complex graphs of the same production. The presented representation of chemical technology processes on the basis of graph theory is of a purely qualitative nature. The article shows the technological scheme and the resulting graph of the process of oxidative regeneration. Quantitative regularities derived from this theory can form the basis of optimization of the process of oxidative regeneration.